

# PATENT ABSTRACTS OF JAPA

(11)Publication number:

58-021418

(43)Date of publication of application: 08.02.1983

(51)Int.CI.

CO8G 59/40 CO8G 59/68

(21)Application number: 56-118433

(71)Applicant:

(22)Date of filing:

30.07.1981

(72)Inventor:

**TOSHIBA CORP** 

HAYASE SHUJI

SUZUKI SHIYUICHI

### (54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: An epoxy resin composition, containing an aluminum complex having a slaicylic ester derivative as a ligand and an organosilicon compound having silanol hydroxyl groups, etc. as a catalyst, having improved storage stability, and capable of giving a cured article having improved electrical characteristics even at a low temperature. CONSTITUTION: An epoxy resin composition prepared by incorporating (A) an aluminum complex having at least one salicylic ester derivative as a ligand, e.g. the compounds of formulasI, II, etc., and (B) 0.01W5pts.wt., based on 100pts.wt. epoxy resin, organosilicon compound having silanol hydroxyl or hydrolyzable groups, preferably diphenylsilanediol, as a catalyst in an amount of 1W5 equivalents silanol hydroxyl or hydrolyzable groups in the compoent (B) based on one mole aluminum complex of the component (A).

EFFECT: A high catalytic ability even at a relatively low temperature and good compatibility with other materials, convenient for preparing solventless varnishes.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

I THE STATE OF THE

. -

.

### (9) 日本国特許庁 (JP)

①特許出顧公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭58—21418

⑤Int. Cl.³C 08 G 59/4059/68

識別記号

庁内整理番号 6958-4 J 6958-4 J ❸公開 昭和58年(1983)2月8日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

タエポキシ樹脂組成物

20特

至 昭56—118433

❷出

<u>)</u>.

顏 昭56(1981)7月30日

②発明 者早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1東京芝 浦電気株式会社総合研究所内 ⑫発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑪出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

個代 理 人 弁理士 則近憲佑

外1名

明 組 書

1. 発明の名称

エポキシ貨幣組成物

2. 停許請求の範囲

39分なくとも1種のサリテル酸エステル酵導体 を配位子とするアルミニウム酸体、

(例)シラノール性水酸基または加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、および、

(名エポキシ樹脂

からなるととを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エポキシ樹脂組成物、停に貯蔵安定性の優れたエポキシ樹脂組成物に関する。

従来、エポキシ樹脂の硬化に使用される触能としては、(1) アミン類、イミダゾール類、(2) ホウ素 備体又はオコウムイオン領塩(例えば、BF3・モノ エチルアミン、BF3・OEt2, BF4・OEt3, PF6・SPh3 等)、 (3) 全属アルコラート(例えば、Ad(OR)3, Pe(OR)3 等: Bはアルキル基)などが知られている。

しかし、これらの組成物にはそれぞれ次のとう

な欠点があり、契用化に疑しては問題がある。す まわち(1)のアミン類、イミダゾール概に関しては、 硬化物の高温での電気的特性が悪く、かつ高温で の変色が大きい。またアミン類は人体に有害で、 取扱いがむずかしい。

(2)のルイス酸に関しては、硬化物の高温での電気的特性が悪く、さらに腐食、電飲などに問題がある。さらに、(3)の金属アルコラートにかいては樹脂組成物の放棄活性安定性が劣るという欠点がある。

本発明者らは、すでに、エボキン樹脂組成物に かけるこれらの欠点を解消するために、アルミニ ウム健体ーシラノール化合物または、アルミニウ ム健体ー加水分解性ケイ素化合物系触線を用いた エボキン樹脂組成物を提案しているが(特朗昭 56-4625 号公報)、さらに短時間硬化が可能で、 かつ室礁におけるポットライフの長いエボキン樹 脂硬化触媒につき様々検討した結果。本発明を完 成するに至ったものである。

即ち、本発明の目的は、①安定性が高く、しか

特開昭58- 21418(2)

も従来の触載化比し、比較的低温で高い触機能を示す。(2) 樹脂組成物を削製した場合に他の材料との相害性がよい。(3) 比較的低温における硬化でも、優れた電気特性の樹脂硬化物を得ることができる。などの特長を有するエポキシ化合物重合用触媒を提供することにある。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、

(I)少なくとも一種のサリナル酸エステル誘導体を配位子とするアルミニウム錯体及び

(2)シラノール性水敷基または、加水分解性基を 有十る有機ケイ素化合物

から成るエポキシ樹脂重合用触媒をエポキシ樹脂 に配合するととを特徴とするものである。

本発明にかいては、このような触媒の併用によって上記目的を選成するとともに、常識、大気中で安定であり、取扱い保存のための特別な注意や、そのための特別な容器を必要としないため、極めて作業性に優れているという効果をエポキシ樹脂組成物を提供するととができるものである。

次に、本発明をより具体的に説明する。

(上式中、R12 と B18 は同一でも異なってもよく、メトキン基、エトキシ基、イソプロが基にファルを表で、インガロが表に、ストキシ基、エー・リルを表に、ステートを表に、ステートを表して、ステートを表

上記のサリテル酸エステル病導体のアルミュウム錯体のうちで本発明にとってより好ましいものとしては、次のような化合物が挙げられる。

本発明において用いられるアルミニウムと共に 館体を形成するサリテル酸エステル酵源体は、式 (1)で表わされるものであり、

(式中R1 ~ R4 は同一でも異なっていてもよく、・・水米、ヘロゲン、置換もしくは非置換の設業数1~5のアルキル基、ニトリル基、アルコキンが、アルコキンアルキル基等を表わし、R5 は置換もしくは非置換のフェニル基等を表わす。〕このサリチル酸エステル酵解体を配位子とする本発明で用いられるアルミニウム機体は、次の式(2)で表わされる。

$$(R_{12})_{k}$$

$$(R_{13})_{\ell}$$

$$(R_{$$

特開昭58- 21418(3)

7

CH(CH<sub>3</sub>) 2

き、本発明にとってより好ましいものとしては、 例えばジフェニルシランジオール、トリフェニル シラノール、ジフェニルメチルシラノール、フェニルンラングオール、リアセテルシラノール、トリアセティール シフェニルエチルシラノール、ロフェニルンフェニルンシール、ロフェニルンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファニールンファール、パラメチルベンシーンファールンラノールがあげられる。

また、本発明に用いるオルガノシロキサンは、 下記の式師で表わされる 二官能性単位及び/又は 下記の式師で表わされる三官能性単位から成り、 そのシロキサン鎖の末端が下記の式間で表わされ る一官能性単位により封じられたものであって、 本発明の触媒系を構成するシラノール性水酸基 を有する有機ケイ素化合物としては、以下に説明 するオルガノシラン、及びオルガノシロキサンが ある。

本発明に用いるオルガノシランは。一般式師

$$(X_1)_p$$
  
 $(X_2)_q - S_1 - (OH)_4 - (p+q+r)$  .....45  
 $(X_3)_r$ 

【上式中、 X1, X2 及び X3 は同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 ~ 5 個のアルキル基;フェニル基、パラメトキシフェニル基、パラニトロフェニル基、パラタロルフェニル等のアリール基;ペンジル基、パラメトキシペンジル基、パラメチャペンジル基;ピニル基、アリル基、プロペニル基、プテニル等のアルケニル基;又はアセチル基、ペンプイル基、トリフルオロアセテル基等のアンル基などを表わす。p,Q及び11は、0~3の整数で、p+a+1は3以下である。〕で表わすことがで

〔上式中、Y<sup>1</sup>,Y<sup>2</sup>,Y<sup>3</sup>,Y<sup>4</sup>,Y<sup>5</sup> 及びY<sup>6</sup> は同一でも異なってもよく、水酸差;炭素原子数1~5個のアルキル菌;フェニルあ。トリル基,パラメトキシフェニル。パラクロルフェニル。パラニトロフェニル。パラクロルフェニル。パラニトロフェニル。パラクロルフェニル。パラニトロフェニルがのアリール芸・ペンジル基。フェネテル活のアラルキル芸・ピニル甚、アリル芸・ブロベニル芸・ブテニル芸・ピニル芸・アリル芸・アセテル芸・マンダイル芸・トリフルオロアセテル芸のアンロキン芸等を表す。)特に、標成単位の少なくとも一つが、シラノール性水酸基を少なくとも一つ含むのである。

上記オルガノシロキサンのうち、重合度が 50 以下で、シラノール水酸基当量が 1000以下のもの水本発明に適し、更には 50~500 である ものが好ましく、具体例としては、1,3~ジヒドロ

福酮58-21418(4)

キシー1、3ージメチルー1、3ージフェニルジシロ 1.5-ジヒドロキシー1.3.5-トリメナル -1. 8.5ートリフェニルトリシロキサン,1.7ージヒ ドロキシー1.3.5.7ーテトラメテルー1,3,5, 7ーテトラフェニルテトラシロキサン, 1, 3, ジヒ ドロキシテトラフェニルジシロキサン, 1,5ー ジ ヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン。1。7 ージヒドロキシオクタフェニルテトラシロキサン。 1,5-ジェドロキシー3,3-ジメテルー1,1,5, 5-テトラフェニルトリシロキサン,1,3- ジヒ ドロキシテトラ(ジメチルフェニル)ジシロキサ ン。1.5-ジヒドロキシヘキサエチルトリシロキサ ン , 1 , 7 — ジェドロキシオクタプロピルテトラシ ロキサン、1、3、5ートリヒドロキシー3ーエテルー1。 1.5.5-ナトラメナルトリシロキサン,1.5-ジヒドロキシー1、1、5、5ーテトラフェニルー3。 3ージャートリルトリシロギサン,

$$(X^{1})_{p}$$
 $(X^{2})_{q} - \dot{9}i - (Hydr)_{4-(p+q+r)}$  ..... d9
 $(\dot{X}^{3})_{r}$ 

$$-ON = C \frac{R'}{R'}$$

(式中、 R' と R' は同一でも異なってもよく、 炭素順子数 1 ~ 5 個のアルキル基である)で表わさ

等があり、また SH6018(トーレシリコーン(株) 製: 水酸基当量 400,分子量 1600 のメテルフェニル ポリシロキサン)などの商品名で入手し得るシリ コーン樹脂も使用することができる。

さらに本発明に用いる加水分解性基を有するオ ルガノシランは、一般式19

(以下余白)

れる残酷などである。Χ Χ及びΧ は同一でも具 なってもよく。炭素原子数1~5個のアルキル芸 フェニル基。トリル基。パラメトキシフェニル革。 パラタロルフェニル苦,パラニトロフェニル基等 のアリール等:ペンジル指。フェネテル茶。パラ メトキシペンジル基。パラメチルペンジル芸等の アラルキル益;ピニル盖,アリル恙,プロペニル 4. プテニル当等のアルケニル甚又はアセテル基。 ペンソイル基。ドリフロオロアセチル基等のアシ ル茜などを衷わす。 p , q 及びでは、 0~3 の整数 で、p+q+rは3以下である。)で表わされ、上 妃のオルガノシランのうち、木発明にとってより 好ましいものとしては、例えばトリフェニルメト キシシラン。ジフェニルヴメトキシンラン,トリ フェニルエトキシシラン,ジフェニルメテルメト キシシラン。フェニルピニルメチルメトキシシラ ン,ジフェニルジエトキシシラン,トリ(パラメ トキシフェニル)メトキシンラン,トリアセチル メトキシシラン。ジフェニルエチルエトキシシラ ン、ジフェニルプロピルエトキシシラン、ジフェ

特別858- 21418(5)

ニルグブロピオコルオキシングン、ジフェコルメナルトリフェコルアセトキンシラン、トリアセチルメトキンシラン、カリアセチルメトキンシラン、フェニルジピコルプロポキンシラン、2ープテニルジフェニルメトキンシラン、トリ ( スラン・2ーペンテニル) フェニルジアロピルメトキンシラン、バラメテルペンジルトリメトキンシラン、トリアルオロアセチル) ゾエトキンシラン、トリエテルメトキンシラン、トリブロピルメトキンシラン、トリブテルオトキンシラン、

$$CH_3$$
 CH<sub>3</sub> CH

むものである。

٠,٠

上記オルガノシロキサンのうち、食合度が50 以下で、加水分解性毒当量が1000以下のものが 本発明に適し、更には50~500であるものが 好 ましく、具体的としては、1.3~ジメトキシー1。 3~ジメテルー1。3~ジフェニルジシロキサン。 1.5~ジエトキシー1。3.5~トリメテルー1。3。 5~トリフェニルトリシロキサン。1.7~ジメト キシー1。3、5、7~テトラメテルー1。3.5。7~ テトラフェニルテトラシロキサン。1.3~ジメト キシテトラフェニルジシロキサン。1.5~ジメト キシテトラフェニルジシロキサン。1.5~ジメト キシー8。3~ジメテルー1。5~テトラフェニルト リシロキサン。1。3.5~トリメトキシペンタフェ ニルトリシロキサン。1、5~ジメトキシへキサ( ローメトキシフェニル)トリシロキサン。 (以下余白) また、本発明に用いるオルガノショキサンは、 下記の式例で表わされる二官能性単位及び/又は 下記の式例で表わされる三官能性単位から成り、 そのショキサン鎖の末端か下記の式回で扱わされ る一官能性単位により対じられたものであって、

$$Y^{1}$$
  $Y^{5}$   $Y^{4}$   $Y^{5}$   $Y^{4}$   $Y^{5}$   $Y^{6}$   $Y^{5}$   $Y^{5$ 

(上式中、Y1,Y2,Y3,Y4,Y5 及びY6 は同一でも 具なってもよく、加水分解性若:炭素減子数1~ 5個のアルキル芸:フェニル毒。トリル等。パラ メトキンフェニル。パラクロルフェエル。パラシ アノフェニル等のアリール芸:ペンジル基。フェ ネテル基。パラメトキンペンツル基。パラメテル ペンジル等のアラルキル基;ピュル法。アリル法。 プロペニル基、ブテニル等のアルケニル基:ア テル基。ペンジイル基。トリフルオロアセテル基 キのアンル茶などを表す)等に、構成単位の少な くとも一つが、加水分解性基を少なくとも一つ含

特開昭58- 21418(6)

等が挙げられ、また Q1-3037(メトキシ基合量 18重量が)等の商品名で入手し待るシリコ w ン樹脂も使用可能である。

本発明の無業系は、エポキシ樹脂を単独で硬化 する場合や、酸無水物、ノポラック樹脂等の硬化

本発明の触載を使用した場合のエポキシ化合物の反応条件は、エポキシ化合物の複類により一級には首えないが、一般に、エポキシ化合物100重量部の振加量が普通であり、好ましくは0.01~5重量部が加する。本発明の触媒は約30℃という比較的低い個度以上で高活性を示すため、反応温度は約30~200℃が良く、好ましくは80~180℃である。

本発明のエポキン化合物電合用触線は、上述のように常観では空気中でも安定で取扱い易く、長期の貯蔵も可能である一方、比較的低温であれたが変形であるほか、次のような優に力が変形を表するとが確認された。即ち、エポキン的展形材料などに採用した場合には良好な機械を有する樹脂硬化を存むれる。酸低化化物を有する樹脂硬化温度が比較的低いにも拘らでも気が出て、機能組成物を調整する場合に都合がよい。

以下、本発明の実施例を比較例と共祥挙げる。

剤を使用して硬化させる場合のいずれにも使用することができる。

本発明において使用されるエポキシ樹脂として は、例えば、ピスフェノールム型エポキシ樹脂。 ピスフェノール『型エポキシ街船 ,フェノールノ ポラッタ型エポギシ樹脂,クレゾールノポラック 型エポキン樹脂、脂理式エポキシ樹脂;トリタリ -ンジルイソシアネート。ヒダントインエポキシ樹 脂のような合複素環エポキシ樹脂。水脈ピスフェ ノールA亜エポキシ樹脂,プロピレングリコール ージグリンジルエーナル、ペンタエリスリトール ーポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ 樹脂,芳香族。脂肪族もしくは脂壮式のカルポン 酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られ るエポキシ樹脂,スピロ融合有エポキシ樹脂。o ーアリルフェノールノポラック化合物とエピクロ ルヒドリンとの反応生成物,シアリルピスフェノ ール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物 等のグリンジルエーテル型エポキシ樹脂 などの多 官能性エポキシ化合物があげられる。

实施例1~4;比較例1,2

下記に記載したエボキシ樹脂、アルミニウム館体、シラノール性水酸基含有有機ケイ素化合物、および比較例として BP3 錯体を裂1に示した組成(重量部)に配合して実施例1~4 および比較例1、2のエボキシ樹脂組成物を調整した。これらの組成物のゲル化時間(100℃)、および150℃,8時間で硬化させた場合の硬化樹脂板の tan 8 複を測定し、結果を袋1にあわせ示した。

エボキシ樹脂:エピコート 828 , 同 1001 ( 商品名・シェル化学社製:ピスフェノールA型、エボキシ当量 500 , 分子量 900 )、同 152 (フェノールノボラック型、エボキシ当量 172~179 )、シェーダイン 540 (商品名。昭和電工(株) 製:後記式四のエボキシ樹脂)、チッソノックス 234 (商品名,チッソ(株) 製:後記式24のエボキシ樹脂,エボキシ場量約 140 )、同 206 (後記式四の脂環式エボキシ樹脂)。

以下余白

アルミニウム館体: 前記式(4),(5),(7),03の化合物 シラノール性水限基合有有機ケイ素化合物: (a)ト リフェニルシラノール,(b)メチルジフェニルシラ ノール,(c) 1,5-ジェドロキシー1,3,5-トリメ ナルー1,3,5-トリフェニルトリシロキサン。 (以下余白)

												4	持開	835	8 -	2	14	18	(7)
( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( )	事	2	8.0	2.0									87					10001	並份不能
(無無節)	五	-	8 0	2 0								9						2.0	爾定不能
		•	5.0					5.0	2						Γ		6	2.9	4.2
	金金	87	2 0	3.0		2.0	0				67					87		1.0	5.0
	¥,	2	0 †		0 9					8					8			5.0	4.6
		1	8 0	2.0					23					8				09	3.5
滑 1			エピコート 828	, 1001	, 152	ショーダイン540	+77/197×234	206	化合物 (a)	(Q)	(c)	BP3・モノエチルアミン		化合物 (4)	(9)	(4)	, (13	ゲル化時間(1000) 舟	, (180C) *
			н	*	ŧ	Ÿ	*	爨	有1倍	事業を	4 ft	BPs	報	7.9	4	#	11	かんし	S B

## 实施例5~9;比较例3,4

以下に記載するエポキン樹脂、アルミニウム健体、加水分解性基合有有機ケイ素化合物、および比較例として BFa 健体を表2 に示した組成(重量部)に配合して実施例 5 ~ 9 かよび比較例 3 ~ 6 のエポキン樹脂組成物を調整した。これらの組成物のダル化時間 (1500),1600 10時間で 硬化させた場合の硬化樹脂板の細さ鉱わよび室蓋でのゲル化日数を確定し、その結果も表2 にあわせ示した。

エポキン樹脂: CY-350 (商品名,チパ・ガイギー社製: 後記式図のヒダントイン系エポキシ樹脂)。エピクロン 830 (商品名。大日本インキ㈱製; ピスフェノールF型)。エピコート 828 , 式のの本類ピスフェノールA型エポキシ樹脂。チッソノックス 206。

アルミニウム酸体: 前記式(7),02,03,04の化合物, およびトリスアセチルアセトナトアルミニウム。 カカスなサストナーアルトノロルムサーバルト

加水分解性基合有有機ケイ素化合物:(d) ジフェニルメトキシシラン。(e) ジフェニルジフェノキシ

シラン,(f)トリフェニルメトキシシラン。

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{2} - \text{CH} - \text{CH}_{2} - \text{O} - \underbrace{\text{H}}_{1} \cdot \overset{\text{I}}{\text{C}} - \underbrace{\text{H}}_{2} \cdot \text{O} - \text{CH}_{2} - \text{CH} - \text{CH}_{2} \\ \overset{\text{I}}{\text{CH}_{3}} & \text{O} - \text{CH}_{2} - \text{CH} - \text{CH}_{2} \\ \end{array}$$

·····27)

(以下余白)

5 6 7 8 9 3 4 8 5 6 7 8 9 3 4 8 5 6 7 8 9 3 4 8 5 6 7 8 9 3 4 8 5 8 9 9 3 4 8 5 8 9 9 3 4 8 5 8 9 9 9 3 4 8 5 8 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9		ļ	-			0			0,00	-	1							•			20	2.2	2 2 2
260 20 70 20 80 60 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80			-	-	┼-		-	1		╀	╀	╄-	-	Ŀ	ŀ	$\downarrow$	+		Ļ		Ï	L	
10   10   10   10   10   10   10   10			<u>.</u>			0			20											~	1.7	表示	:
260 20 70 6 7 6 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9			-			0.8			2				-								子(409)	<b>美国工作</b>	11,000
5 6 7 0 5 6 7 0 5 6 7 0 5 6 7 0 7 0 7 0 7 0 7 0 7 0 7 0 7 0		L	P			0.0			2.0												1	1000	:
350 30 70 20 70 20 70 20 70 20 70 20 70 20 70 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20			•	I L		9.0			2.0				2								0.7	20	1,40 %
10   20   20   20   20   20   20   20			-				20		20							-					(5,	2.7	TABLE OF SALE
10   10   10   10   10   10   10   10		-	-		0.2	30			8.0						2.5						30	4.5	1
100 (0) (100 (0) (100 (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (			9	20					30					2.5							3.5	3.1	4 O DIAL
C T - 350 エピラロン830 エピコート828 [ 中 単 (27) テップ・テス206 アピコート1001 1 (4) 1 (4)			2	30	10	0.7		2.0		-			•								2.0	63	PARNE
100円 100円 100円 100円 100円 100円 100円 100円				350	7830	1828	(22)	>2 ₹ \$06	1001	]	3	1 1	E i	#	Ŧ	2	SWT-ELT.	76=31	デジ業		80Q)&	3 %	2年日後に 独身の前 2
*****				CY-	x 290	エピコー	₹ <del>4</del>	12.11	エピコー	ft 🕾 📽			化合物	•	•	-	1	£	E/ XFA	8 g . f - in	阿爾(1	1 (180)	H RE C

- 特開昭58- 21418(8)

以上の実施例かよび比較例からも明らかなよう に本発明のエポキシ樹脂組成物は、グル化時間、 硬化物の電気的特性、室重安定性ともに優れてお り、注離用、含浸用、成型用等の材料として特に 電気的用途に有用なものである。

代職人弁理士 則 近 繁 佑(ほか1名)

REST AVAILABLE COPY